

**FLUORORUBBER COMPOSITION**

Patent Number: JP55045734  
Publication date: 1980-03-31  
Inventor(s): FURUKAWA YASUYOSHI  
Applicant(s):: DAIKIN IND LTD  
Requested Patent: ☒ JP55045734  
Application Number: JP19780118880 19780926  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08L27/12 ; C08K5/13 ; C08K5/34  
EC Classification:  
Equivalents: JP1124489C, JP57014775B

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** The title composition useful as gaskets or sealing compounds, having a small permanent compression set, easily handleable in kneading, comprising (A) a solid solution of an aromatic polyhydroxy compound and a quaternary ammonium compound and (B) a fluororubber.

**CONSTITUTION:** A composition comprising (A) 0.1-10 parts by wt. of a solid solution of (a) an aromatic polyhydroxy compound, e.g. hydroquinone, and (b) a quaternary ammonium compound of the formula (R is 1-24C alkyl or 7-20C aralkyl group; X is anion, e.g. a halide, hydroxylate, alkoxylate, phenoxide, or carbonate), e.g. 8-methyl-1,8-diaza-bicyclo [5.4.0]-7 undecenium chloride, and (B) 100 parts by wt. of a fluororubber, e.g. vinylidene fluoride-hexafluoropropene copolymer. The amount of (b) is 5-400 parts by wt. per 100 parts by wt. of (a).

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公告

## ⑫特許公報(B2) 昭57-14775

⑬Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭⑮公告 昭和57年(1982)3月26日

C 08 L 27/12

C 08 K 9/00

//C 08 K 3/20

5/05

5/34

CAF

CAF

CAF

CAF

7102-4 J

6911-4 J

発明の数 1

(全6頁)

1

2

## ⑯フッ素ゴム組成物

⑰特 願 昭53-118880

⑱出 願 昭53(1978)9月26日

公 開 昭55-45734

⑲昭55(1980)3月31日

⑳発 明 者 古川泰義

寝屋川市池田南町9番19号

㉑出 願 人 ダイキン工業株式会社

大阪市北区梅田1丁目12番39号新

阪急ビル

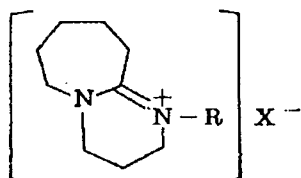
㉒代 理 人 弁理士 朝日奈宗太

㉓引用文献

特 開 昭48-55231(JP,A)

## ㉔特許請求の範囲

1 フッ素ゴムに、ポリヒドロキシ芳香族化合物と一般式



(ただし、Rは炭素数1~24個のアルキル基または炭素数7~20個のアラルキル基であり、Xはハライド、ヒドロキシレート、アルコキシレート、カーボキシレート、フェノキサイド、スルフォネート、サルフェート、サルファイト、カーボ

ネートなどのアニオンである)を有する第4級アンモニウム化合物とからなる固溶体であつて、前記ポリヒドロキシ芳香族化合物100重量部に対して前記第4級アンモニウム化合物が5~400重量部の割合で配合されてなる

固溶体を配合してなることを特徴とするフッ素ゴム組成物。

2 さらにポリヒドロキシ芳香族化合物を配合してなる特許請求の範囲第1項記載のフッ素ゴム組成物。

3 さらに2価の金属化合物を配合してなる特許請求の範囲第1項または第2項記載のフッ素ゴム組成物。

## 発明の詳細な説明

本発明はフッ素ゴム組成物に関する。さらに詳しくは、混練り時の取扱いが容易であり、しかも引張り強さおよび伸びが大きいゴムの性質を何ら損なうことなく圧縮永久ひずみの小さい加硫フッ素ゴムを与えるフッ素ゴム組成物に関する。

ここにフッ素ゴムとは加硫前の高度にフッ素化された弾性状の共重合体を、また加硫フッ素ゴムとは前記フッ素ゴム組成物を加硫して製造される加硫物をいう。

加硫フッ素ゴムはそのすぐれた耐熱性、耐薬品性、耐候性、耐寒性などのためガasket、シール材、隔膜、パイプ、その他の分野において広く利用されている。

加硫フッ素ゴムに要求される性質としては、引張り強さや伸びが大きいゴムの性質を有するとともに圧縮永久ひずみの小さいものがその用途上期待されているが、一般に加硫フッ素ゴムはゴムの性質がすぐれていれば圧縮永久ひずみが大きく、

一方圧縮永久ひずみが小さければ引張り強さや伸びが小さくゴムの性質が劣るという傾向がある。したがつてすぐれたゴムの性質を損なうことなく圧縮永久ひずみの小さい加硫フッ素ゴムを与えるフッ素ゴム組成物の開発が強く期待されている。

近時、ゴムの性質にすぐれた圧縮永久ひずみの小さい加硫フッ素ゴムを製造するフッ素ゴム組成物が種々開発されており、たとえばポリヒドロキシ芳香族化合物と前記一般式で示される第4級アンモニウム化合物とを含有するフッ素ゴム組成物(たとえば特公昭52-8863号公報)は前記性質のすぐれた加硫フッ素ゴムを与えることが知られ

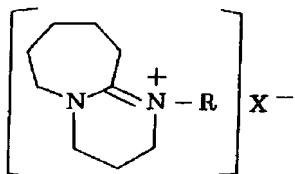
3

ているが、前記第4級アンモニウム化合物はとりわけ吸湿性が大きく、フッ素ゴムの混練り操作上取扱い難く、必らずしも充分なものとはいえない。

しかるに本発明者の研究によれば、前記一般式で示される第4級アンモニウム化合物とポリヒドロキシ芳香族化合物を通常の方法によつて均一にするとときはある種の固溶体を形成すること、そしてこの固溶体は吸湿性がほとんどなく、したがつて前記の取扱い操作上の欠点が解消されること、さらにこの固溶体を用いてフッ素ゴムを加硫してえられる加硫フッ素ゴムは前記の従来技術のものに比べて、引張り強さ、伸び、圧縮永久ひずみなどの物性が一段と向上せられることを見出し、本発明を完成するにいたつた。

すなわち本発明は、フッ素ゴムにポリヒドロキシ芳香族化合物と

一般式



(ただし、Rは炭素数1~24個のアルキル基または炭素数7~20個のアラルキル基であり、Xはハライド、ヒドロキシレート、アルコキシレート、カーボキシレート、フェノキサイド、スルフォネート、サルファート、サルファイト、カーボネートなどのアニオンである)

を有する第4級アンモニウム化合物とからなる固溶体であつて、前記ポリヒドロキシ芳香族化合物100重量部に対して第4級アンモニウム化合物が5~400重量部の割合で配合されてなる固溶体を配合してなることを特徴とするフッ素ゴム組成物に関する。

すなわち本発明のフッ素ゴム組成物は、混練り時において前記固溶体がフッ素ゴム中に容易かつ均一に分散され、該固溶体は吸湿性がほとんどないのでその取扱いまたは混練り操作がきわめて容易であり、また処理もしくは加工安定性がすぐれ、たとえば加硫前の取扱時においてスコーチを起しがたく、また1次加硫時の流れ特性も良好で、複雑な形状の成形品でも不良品の発生がなく容易に

4

製作でき、加硫時のバックリンドも起りにくい。しかもそのうえに本発明の組成物は満足すべき速い加硫速度を与える。さらにまた本発明のフッ素ゴム組成物は従来品に比べ貯蔵安定性がすぐれ、安全に保管できる利点がある。またとくに水またはフッ化水素と反応して容易に水を発生する金属化合物を添加するときは前述の種々の特徴を失なうことなく、加硫速度をさらに一層高めることができる。

また本発明によれば、モジュラス、引張り強さ、伸び、硬さなどのゴムの性質がすぐれ、しかも低温ないしは高温における圧縮永久ひずみのきわめて小さい加硫フッ素ゴムがえられる。したがつてたとえば本発明による加硫フッ素ゴムを油圧機器などにおけるパッキング材に使用したばあい苛酷な条件下においても、そのすぐれた諸性質、なかんづくゴムの性質および圧縮永久ひずみがすぐれているので、従来品におけるように油や空気の洩れを防止するための煩瑣な増締め作業をする必要がなく、しかもパッキング材としてのすぐれた効果を発揮する。

本発明において用いるフッ素ゴムとしては、高度にフッ素化された弾性状の共重合体であつて、これらの共重合体としてたとえばビニリデンフルオライドとその他の含フッ素オレフィンとの共重合体であつて、その代表例としてはビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロペン、ペンタフルオロプロペン、トリフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、テトラフルオロエチレン、ビニルフルオライド、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)などの1種または2種以上との共重合体があげられる。

これらのうちとくに好ましいものは、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロペン2元共重合体およびビニリデンフルオライド-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロペン3元共重合体である。

またこれら共重合体の各成分に加えて、さらに少量のビニル化合物、オレフィン化合物、ジエン化合物あるいはその他の $\alpha$ - $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸などを共重合したものも同様に有効に使用される。

5

本発明に用いるポリヒドロキシ芳香族化合物としては、2・2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノール-A)、2・2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)パーフルオロプロパン(ビスフェノール-AF)、レゾルシン、1・3・5-トリヒドロキシベンゼン、1・7-ジヒドロキシナフタレン、2・7-ジヒドロキシナフタレン、1・6-ジヒドロキシナフタレン、4・4'-ジヒドロキシジフェニル、4・4'-ジヒドロキシスチルベン、2・6-ジヒドロキシアンスラセン、ヒドロキノン、カテコール、2・2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン(ビスフェノール-B)、4・4'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)吉草酸、2・2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)テトラフルオロジクロロプロパン、4・4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4・4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、トリ(4-ヒドロキシフェニル)メタン、3・3'・5・5'-テトラクロロビスフェノール-A、3・3'・5・5'-テトラブロモビスフェノール-Aなどがあげられる。とくに好ましいポリヒドロキシ芳香族化合物としてはヒドロキノンなどがあげられる。またさらに、これらのアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩であつてもよい。

本発明に用いる第4級アンモニウム化合物とし 25  
ては、8-メチル-1・8-ジアザバイシクロ  
(5・4・0)-7-ウンデセニウムクロライド、  
8-メチル-1・8-ジアザバイシクロ(5・4・  
0)-7-ウンデセニウムアイオダイド、8-メ  
チル-1・8-ジアザバイシクロ(5・4・0)30  
-7-ウンデセニウムハイドロオキサイド、8-  
メチル-1・8-ジアザバイシクロ(5・4・  
0)-7-ウンデセニウム-メチルサルフェート、  
8-エチル-1・8-ジアザバイシクロ(5・  
4・0)-7-ウンデセニウムブロマイド、8-35  
プロピル-1・8-ジアザバイシクロ(5・4・  
0)-7-ウンデセニウムブロマイド、8-ドデ  
シル-1・8-ジアザバイシクロ(5・4・0)  
-7-ウンデセニウムクロライド、8-ドデシル  
-1・8-ジアザバイシクロ(5・4・0)-40  
7-ウンデセニウムハイドロオキサイド、8-エ  
イコシル-1・8-ジアザバイシクロ(5・4・  
0)-7-ウンデセニウムクロライド、8-テト  
ラコシル-1・8-ジアザバイシクロ(5・4・

6

0) - 7-ウンデセニウムクロライド、8-ベン  
 ジル-1・8-ジアザバイシクロ(5・4・0)  
 - 7-ウンデセニウムクロライド、8-ベンジル  
 -1・8-ジアザバイシクロ(5・4・0) -  
 5 7-ウンデセニウムハイドロオキサイド、8-フ  
 エネチル-1・8-ジアザバイシクロ(5・4・  
 0) - 7-ウンデセニウムクロライド、8-(3  
 -フエニルプロピル) - 1・8-ジアザバイシ  
 クロ(5・4・0) - 7-ウンデセニウムクロラ  
 10 イドなどが例示される。

しかして本発明において加硫剤としてフツ素ゴムに配合される固溶体は、前記のポリヒドロキシ芳香族化合物と第4級アンモニウム化合物とからえられるが、それぞれの成分を常法により均一状態にすればよく、たとえばその一例として両成分を混合して加熱しその両成分が液化して均一に混合するまで溶融するかまたは攪拌下その両成分を加熱溶融して均一に混合し、ついでこれを冷却することにより容易にえられる。

また前記固溶体を構成する前記両成分の配合割合としては、ポリヒドロキソ芳香族化合物 100 部（重量部、以下同様）に対して第 4 級アンモニウム化合物を 5～400 部なかんづく 10～100 部とするのが好ましい。第 4 級アンモニウム化合物の使用量が前記の範囲より以下であると一般に形成される固溶体は不均一なものができやすくなつたり、フッ素ゴム組成物の加硫にいちじるしく長時間を要するようになり、また前記の範囲より以上では該固溶体の吸湿性が大きくなる傾向があり、いずれも好ましくない。

本発明のフッ素ゴム組成物は、通常フッ素ゴム 100部に対して前記固溶体を 0.1～10部、好ましくは 0.1～5部の割合で使用するのが好ましい。前記固溶体の使用量が前記の範囲より以下であると一般にフッ素ゴム組成物の加硫が不充分となつたり、また前記の範囲より以上ではゴムの性質が損なわれたりする傾向がある。

本発明においてはさらに2価の金属化合物をフッ素ゴム100部に対して0.5~30部、好ましくは2~20部配合して使用するのが好ましい。前記2価の金属化合物としては、たとえばマグネシウム、カルシウム、鉛、亜鉛などの酸化物または水酸化物またはそれらの混合物が有効なものとしてあげられる。

7

また本発明においては前記固溶体の形成に用いたポリヒドロキシ芳香族化合物を固溶体とは別途に配合して使用される。かかるポリヒドロキシ芳香族化合物の使用量としては、前記固溶体の使用量にもよるが通常フッ素ゴム100部に対して5部以下、好ましくは3部以下が配合され、これにより加硫フッ素ゴムの耐圧縮永久ひずみ性が向上される。

本発明の方法においては、前記添加剤の使用のみで充分に前述のすぐれた効果を達成せしめうるが、必要に応じてさらに適宜カーボンブラック、クレー、珪藻土、タルクなどの充填剤や補強剤を配合することができ、さらに要すれば本発明の趣旨を逸脱しない範囲であれば少量の従来公知の加硫剤の1種または2種以上を配合してもよい。またさらに可塑剤や着色料を添加することもできる。

かくしてえられるフッ素ゴム組成物は常法によつて加硫せられるが、たとえば該組成物をロール混練り後金型に入れ加圧して1次加硫し、ついで金型から取出してさらに加熱炉中で2次加硫する方法があげられる。一般に1次加硫の条件は、温度140～180℃、時間5～60分、圧力20～100kg/cm<sup>2</sup>程度の範囲から採用され、また2次加硫の条件は、温度150～260℃、時間0～30時間程度の範囲から採用される。また他の加硫手段として、射出または押出などの予備成形をしたのち加硫する方法が採用される。

8

※ 本発明の方法によつてえられる加硫フッ素ゴムは従来公知の加硫剤を用いてえられたフッ素ゴム製品と同様に耐熱性、耐寒性、耐薬品性がすぐれており、しかも前述のごとき従来法によつてはえられない顕著な効果を奏するので、その工業的、経済的価値はすこぶる大なるものがある。

つぎに実施例をあげて本発明のフッ素ゴム組成物を具体的に説明する。

#### 参考例 1～8

参考例3～7はポリヒドロキシ芳香族化合物として2・2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)パーフルオロプロパン(以下、ビスフェノールAFという)を用い、かつ第4級アンモニウム化合物として8-ベンジル-1・8-ジアザバイシクロ(5・4・0)-7-ウンデセニウムクロライド(以下、DBU-Bという)を用いて、ビスフェノールAFとDBU-Bとを第1表に示した各参考例3～7におけるそれぞれの部数で混合し、両者が均一になるまで150℃で30分間加熱溶解し、ついで溶解物を冷却して各固溶体をえた。なお吸湿性は各例の固溶体をシャーレに入れ、室内にて2日間放置したのち目視により観察した。参考例1～2は前記の化合物をそれぞれ単独でまた参考例8は前記の両化合物を単に混合して、前記同様にして吸湿性を観察した。その結果を第1表に示す。

第 1 表

	参 考 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
ビスフェノールAF	1	—	1	1	1	1	1	1
DBU-B	—	1	0.1	0.25	1	2	4	1
100℃での状態	固体	固体	液体	液体	液体	液体	液体	固体
吸 湿 性	小	大	小	小	小	小	小	大

参考例3～7における本発明に用いる固溶体は、40 実施例および比較例

参考例8における前記の両化合物を単に混合したものまたは参考例2におけるDBU-Bのみのばあいと比べて、吸湿性がそれぞれ大巾に改善された。

第2表に示すように、フッ素ゴムとしてビニリデンフルオリド-ヘキサフルオロプロペン2元共重合体を用い、該共重合体に各添加剤を順次加えてゴムロール上にて室温で混練りし、一夜放置

して熟成させた。

その後再練りを行なつて、金型に入れ、温度 170℃で50kg/cm<sup>2</sup>の加圧下に10分間1次加硫を行ないシートおよびブロックを成形した。

ついで成形品を金型から取出し、炉内で温度 230℃で24時間2次加硫を行なつた。

※ このようにしてえられた加硫フッ素ゴムのシートについて引張り強さ、伸びおよびかたさを測定し、一方ブロックについて圧縮永久ひずみを測定した。なおこれらはJIS K6301に準じた方法により測定し、えられた結果を第2表に示す。

※

第 2 表

			実施例	比較例
フッ素ゴム組成物	フッ素ゴム		100	100
	固 溶 体 (注1)		2.5	—
	ビスフェノールAF		—	2
	DBU-B		—	0.5
	MA-150 (注2)		3	3
	ミディアム・サーマル・カーボン		20	20
	CML-2000 (注3)		6	6
加硫ゴムの物性	常 態	引張り強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	150	120
		伸 び (%)	220	200
		かたさ (Hs)	72	72
	圧入圧縮永久ひずみ (%)	23℃×72時間	2.4	2.4
		200℃×72時間	22.0	25.4

注1：固溶体は、ビスフェノールAF 100部とDBU-B 25部との割合で固溶体化したもの。

2：MA-150は、共和化学工業(株)製酸化マグネシウム。

3：CML-2000は、近江化学工業(株)製水酸化カルシウム。

前記のごとく、ビスフェノールAFとDBU-Bとを加熱溶融することなくそれぞれ単独で用いたばあい(比較例)においては混練り時の温度ではそれぞれが固体であつてそれらの分散性があるが、前記の両成分の固溶体を用いたばあい(実施例)においては、混練り時の温度(約100℃)においてすでに液体であるので、フッ素ゴムへの混練り時の発熱により固溶体が液化して容易にかつ均一に分散されえた。

また第2表から明らかなごとく、えられた加硫

フッ素ゴムはビスフェノールAFとDBU-Bとを加熱溶融して固溶体とすることなくそれぞれ単独で用いたばあいに比べて、引張り強さや伸びの大きいものがえられ、また圧縮永久ひずみにおいてもすぐれたものがえられた。

以上述べたごとく、本発明においては加硫剤として吸湿性がほとんどなくまた分散性の良好な前記固溶体を用いるので、混練り時および加硫時の取扱いが容易であり、しかもえられる加硫フッ素ゴムは従来技術のものに比べて、引張り強さや伸

11

びまたは圧縮永久ひずみなどの物性が向上され、

12

工業的にきわめて有利である。